

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-271460**(43)Date of publication of application : **19.10.1993**

(51)Int.Cl.

C08J 9/26**B01D 39/16****B01D 67/00****C08J 9/28**(21)Application number : **04-068421**(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**(22)Date of filing : **26.03.1992**(72)Inventor : **SAKAI KAZUNARI
CHIYOU KOSEI
ANAZAWA TAKANORI****(54) PRODUCTION OF POROUS POLYMER FILM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce a porous polymer film excellent in strengths and resistance to creep, heat, and chemicals by mixing specific monomers and/or oligomers to give a homogeneous polymerizable liq., exposing the liq. to an energy ray, and specifically treating the resulting product.

CONSTITUTION: A monomer and/or an oligomer (A) polymerizable by exposing to energy rays such as ultraviolet rays (e.g. a urethane acrylate oligomer and tripropylene glycol diacrylate) is mixed with an oligomer (B) which is compatible with component A, incompatible with a polymer formed by exposing component A to the energy rays, and inert to the energy rays (e.g. polyethylene glycol monolaurate) to give a homogeneous polymerizable liq., which is exposed to the energy rays to polymerize component A. Then, component B is removed from the resulting product.

【発行国】

日本国特許庁（JP）

【公報種別】 (19)日本国特許庁（JP） (12) 公 開 特 許 公 報（A） (11)特許出願公開番号

特開平5-271460

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

公開特許公報（A）

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 2	7148-4F		
B 0 1 D 39/16		C		
【公開番号】 67/00	5 0 0	8822-4D		
C 0 8 J 9/28		7148-4F		

特開平5-271460

審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-68421	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
【公開日】 (22)出願日	平成4年(1992)3月26日	(72)発明者	酒井 一成 千葉県千葉市高品町899-1 高品ハイッ2-207
平成5年(1993)10月19日		(72)発明者	張 ▲こ▼生 千葉県佐倉市六崎1550-2-1-203
		(72)発明者	穴澤 孝典 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-102
【発明の名称】		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

多孔質高分子膜の製造方法

(54)【発明の名称】 多孔質高分子膜の製造方法
【国際特許分類第5版】
(57)【要約】
【構成】エネルギー線の照射により重合可能なモノマー C08J 9/26および/またはオリゴマー（A）と、該モノマーおよび/またはオリゴマー（A）と相溶し、該モノマーおよび B01D 39/16またはオリゴマー（A）にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーと相溶せず、かつエネルギー 67/00線に対して不活性なオリゴマー（B）又はとポリマー（C）を混合した均一な重合性液体にエネルギー線を照 C08J 9/28射した後、該オリゴマー（B）又はポリマー（C）を除去することを特徴とする多孔質高分子膜の製造方法。
【審査請求】：【効果】本発明の製造方法により得られる多孔質高分子膜は、架橋構造を有する為、強度、耐クリープ性、耐熱【請求項の数】性、耐薬品性に優れるという特徴を有する。また100 cps 以上の高粘度の重合性溶液が得られるため、中空【全頁数】9 糸状の多孔質膜、不織布、布、紙等の多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜を容易に製造できるという特徴を有する。

【出願番号】

【特許請求の範囲】

【請求項1】エネルギー線の照射により重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマー（A）と、該モノマーおよび／またはオリゴマー（A）と相溶し、該モノマーおよび／またはオリゴマー（A）にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーと相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なオリゴマー（B）とを混合した均一な重合性液体にエネルギー線を照射した後、該オリゴマー（B）を除去することを特徴とする多孔質高分子膜の製造方法。

【請求項2】重合性液体の粘度が、25℃において100cps以上1000000cps以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】オリゴマー（B）の重量平均分子量が、200以上10000以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】オリゴマー（B）が、水溶性である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項5】オリゴマー（B）が、液状ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのモノエステル、ポリエチレングリコールのモノエーテル、ポリエチレングリコールソルビタンモノエステル、ポリエチレングリコールソルビタンジエステル、ポリエチレングリコールソルビタントリエステル、ポリエステルポリオール類、ポリエチレングリコールアミン、からなる群から選ばれた1種以上の液体である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項6】エネルギー線の照射により重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマー（A）と、該モノマーおよび／またはオリゴマー（A）、又は該モノマーおよび／またはオリゴマー（A）と溶剤との均一溶液に溶解し、該モノマーおよび／またはオリゴマー（A）にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーとは相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なポリマー（C）とを混合した均一な重合性液体にエネルギー線を照射した後、該ポリマー（C）を除去することを特徴とする多孔質高分子膜の製造方法。

【請求項7】重合性液体の粘度が、25℃において100cps以上1000000cps以下である請求項6記載の製造方法。

【請求項8】ポリマー（C）が、酢酸セルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、キトサン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテルおよびポリビニルアルコールからなる群から選ばれた1種以上のポリマーである請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項9】ポリマー（C）が、水溶性である請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項10】ポリマー（C）が、キトサン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、およびポリビニルアルコールからなる群から選ばれた1種以上のポリマーである請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項11】エネルギー線に紫外線または電子線を用いる請求項1又は6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品工業、医薬品工業、電子工業、排水処理、人工臓器、海水の淡水化等の種々の分離プロセスにおいてタンパク、コロイド、バクテリア、ウイルス、塩等の汚過分離の目的で使用される限外汚過膜、逆浸透膜、精密汚過膜、気液接触用隔膜、脱気膜、給気膜等の多孔質膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】多孔質膜の製造方法としては、ポリマーを溶剤に溶かして製膜後、非溶剤と接触させることによりポリマーを凝固させる、いわゆる湿式法によるもの、ポリマーと、ポリマーの非溶剤で抽出可能な物質を混合し、製膜した後に抽出を行うものなどがあつた。

【0003】しかし、これらの方法では、生産速度が遅いという欠点の他に、ポリマーの溶液を作る必要上、溶剤に可溶性非架橋性のポリマーを使用する必要があり、強度、耐クリープ性、耐熱性、耐薬品性の点で問題があつた。

【0004】一方、結晶性ポリマーを溶融押し製膜後、延伸により多孔質化する、いわゆる溶融法によるものもあるが、材料は熱可塑性高分子である必要があるため同様の欠点を有する。

【0005】これらの問題を解決するためには、架橋構造を有する膜の製造が望まれる。それを可能にする方法として、特公昭56-34329号公報、特公昭63-65220号公報に重合可能な単量体および／またはオリゴマーを、これら単量体および／またはオリゴマーの溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない非溶剤の存在下で重合させ架橋構造を有する多孔質膜の作成方法が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特公昭56-34329号公報、特公昭63-65220号公報の方法によれば、生産速度が速く、強度、耐熱性、耐薬品性に優れた多孔質膜が得られるものの、重合前の重合性溶液は、100cps以下の低粘度となりその製膜方法に大きな制約を受ける。特に高粘度の製膜溶液の使用が望ましい中空糸膜の製膜においてその困難は甚だしい。また、不織布、布、紙、精密汚過膜等の多孔性支持体に重

合性溶液を塗布した状態で重合させ、これらの支持体に裏打ちされた多孔質膜を製造する際にも、重合性溶液が100cps以下の低粘度であると多孔質支持体への浸透が甚だしく、好ましくない。

【0007】即ち、得られた重合体から非溶剤を除去することによって多孔質構造を形成させる原理から予想されるように、高い空隙容積を有する多孔質膜を得る為には、重合前の溶液中に占める非溶剤の容積分率が15%以上好ましくは30%以上必要である。この際、上記特許に推奨されているようなアルキルエステル、ヘプタン、イソオクタン、アジピン酸エステル、ブタノール等を非溶剤に用いれば重合性溶液の粘度は、100cps以下の低粘度となる。

【0008】特公昭56-34329号公報には、低粘度の重合性溶液に微粉碎シリカ、ベントナイト等の増粘剤を添加することによって粘度調整が可能であるとの記載があるが、これらの増粘剤は、溶液中に分散することによってその増粘効果を発揮するものであり、また、それらの粒径が数 μm ～数百 μm であることから、得られる多孔質膜の孔の分布は甚だ均質性に欠けるものとなる。また、これらの増粘効果は、いわゆるチキソトロピー性を有するものであり、中空糸製膜のような製膜溶液に大きなせん断力の作用する製膜法では、その増粘作用は効果的でない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、エネルギー線の照射により重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマー(A)と、該モノマーおよび／またはオリゴマー(A)と相溶し、該モノマーおよび／またはオリゴマー(A)にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーと相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なオリゴマー(B)とを混合した均一な重合性液体にエネルギー線を照射した後、該オリゴマー(B)を除去することの特徴とする多孔質高分子膜の製造方法、およびエネルギー線の照射により重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマー(A)と、該モノマーおよび／またはオリゴマー(A)、又は該モノマーおよび／またはオリゴマー(A)と溶剤との均一溶液に溶解し、該モノマーおよび／またはオリゴマー(A)にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーとは相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なポリマー(C)とを混合した均一な重合性液体にエネルギー線を照射した後、該ポリマー(C)を除去することの特徴とする多孔質高分子膜の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明により得られる多孔質高分子膜は、平均孔径0.02 μm 以上10 μm 以下の多数の連通孔を有する。連通孔を有する多孔質膜とは、膜中の個々の

微小な空隙が互いに連絡しており、液体が膜の一方の側から他の側へ透過できるものをいう。孔径は膜内で均一であってもかまわないし、孔径分布があってもよい。例えば、膜の厚み方向に孔径分布を有しても良い。膜の厚み方向に孔径分布を有するとは、膜の厚み方向に連続的もしくは非連続的に孔の孔径が変化することを言う。例えば、膜の片方の面から他方の面に向かって連続的に孔の孔径が増加もしくは減少する場合、膜の片方の表面から他方の表面に向かって非連続的に増加もしくは減少する場合、膜の両方の表面に孔径の最も小さな孔の層があり、膜の両方の表面から膜の内部に向かって孔径が連続的もしくは非連続的に増加する場合、膜の内意部に孔径の最も小さな層があり、この層の両面から膜の両方の表面に向かって孔径が連続的もしくは非連続的に増加する場合等がある。

【0012】本発明の膜における連通孔は、エネルギー線の照射により重合可能なモノマーおよび／またはオリゴマー(A)が、エネルギー線の照射により重合すると実質上同時に形成されるものであって、従来の湿式法その他の製膜法に見られるように、ポリマーを成形するものではない。連通孔は、互いに接着している粒子状に析出したポリマーの間隙として与えられる場合もあるし、3次元の網状に析出したポリマーの間隙として与えられる場合もあるし、繊維方向に長い長円またはスリット状の形状をもっている場合などがあり得るが、湿式法で製造された膜に見られるような、直径が10 μm 以上あり膜の厚み方向に長い、所謂マクロポイドは存在しない。これらの孔の形状は膜断面や膜表面の電子顕微鏡観察で判定できる。また膜に存在する連通孔の孔径と空隙率は、水銀圧入法で測定することができる。

【0013】本発明で云う平均孔径とは、水銀圧入法で測定した孔径分布のピークをいう。平均孔径は膜の用途目的により任意に設計できる。本発明により得られる多孔質高分子膜は、モノマーおよび／またはオリゴマーの選択により、そのポリマーは、非架橋型、架橋型の任意のものとなし得るし、架橋密度も任意にコントロールし得る。本発明により得られる多孔質膜は架橋型であることが、耐圧密化、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの点で好ましいが、特に未反応モノマーやオリゴマーの残留量を少なくする必要のある場合や、膜中の残留二重結合を少なくする必要のある場合には、単官能モノマーおよび／またはオリゴマーを用いて、非架橋型の膜とすることも可能である。非架橋型の膜は耐熱性やクリープ特性に劣りがちであるし、架橋度が過大のものは柔軟性に欠け、強度が低くなると同時に、未反応モノマーやオリゴマーの残留量が多くなる。膜が架橋型か非架橋型かは、膜を溶解することのできる溶剤の有無で判定できる。架橋型の場合には、ゲル状に膨潤することはあっても溶解することはない。

【0014】ここで云う膨潤とは、架橋ポリマーについ

て定義された概念であり、同一化学構造の非架橋ポリマーを溶解させる溶剤に架橋ポリマーを浸漬した場合に生じる現象のことをいう。このような膨潤においては、一般に、ポリマー中にポリマー重量の50%以上の溶剤を含有することができる。

【0015】本発明に用いられるモノマーおよび/またはオリゴマー(A)は有機、無機を問わず、エネルギー線の照射により重合し、ポリマーとなる物質であればよく、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性など任意のものであってよい。例えば、ビニル基、ビニリデン基、アクリル基、メタクリル基、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどを含有するものであるが、エネルギー線の照射による重合速度が速いものが好ましい。例えば、本発明に用いられるモノマーとしては、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、n-ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能モノマー、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等の3官能モノマー、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能モノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の6官能モノマー等が挙げられる。これらのモノマーを混合して用いることも勿論可能である。

【0016】本発明に用いられるオリゴマー(A)としては、例えば、エネルギー線照射で重合可能で、重量平均分子量が500~50000のものであり、具体的には、例えばエポキシ樹脂のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、分子末端にアクリル基またはメタクリル基を有するポリウレタン樹脂等を挙げることができる。もちろんこれらのオリゴマー同士を混合して用いることもできるし、モノマーと混合して用いることもできる。

【0017】本発明に用いられるオリゴマー(B)とし

ては、上記モノマーおよび/またはオリゴマー(A)と相溶し、該モノマーおよび/またはオリゴマー(A)にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーと相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なものであればいかなるものでもよく、重量平均分子量が、200以上10000以下である。例えば、本発明に用いられるオリゴマー(B)としては、液状ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのモノエステル、ポリエチレングリコールのモノエーテル、ポリエチレングリコールソルビタンモノエステル、ポリエチレングリコールソルビタンジエステル、ポリエチレングリコールソルビタントリエステル、ポリエステルポリオール類、ポリエチレングリコールアミン等が挙げられる。オリゴマー(B)は単一組成であってもよいし、共重合体や混合物であってもよい。

【0018】オリゴマー(B)は、膜の製造方法の違い、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)の種類、必要とされる重合性溶液の粘度、ポリマーその他の添加剤の溶解性、膜に必要とされる孔径や細孔の形状などにより適宜選択することができる。

【0019】また、重合性液体にエネルギー線を照射した後、該オリゴマー(B)を除去する際に、安全衛生面で利点のある水を用いることができるということからオリゴマー(B)は、水溶性であることが好ましい。

【0020】本発明に用いられるポリマー(C)としては、上記モノマーおよび/またはオリゴマー(A)、又は該モノマーおよび/またはオリゴマー(A)と溶剤との均一溶液に溶解し、該モノマーおよび/またはオリゴマー(A)にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーとは相溶せず、かつエネルギー線に対して不活性なものであればいかなるものでもよい。例えば、酢酸セルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、キトサン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコールおよびこれらの共重合体等を挙げることができ、なかでも、キトサン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールが好ましい。

【0021】本発明に用いられるポリマー(C)は、単一組成であってもよいし、共重合体や混合物であってもよい。ポリマー(C)は、膜の製造方法の違い、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)の種類、必要とされる重合性溶液の粘度、ポリマーその他の添加剤の溶解性、膜に必要とされる孔径や細孔の形状などにより適宜選択することができる。また、重合性液体にエネルギー

線を照射した後、該ポリマー(C)を除去する際に、安全衛生面で利点のある水を用いることができるということからポリマー(C)は、水溶性であることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる溶剤とは、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)、ポリマー(C)を均一に溶解することができ、かつこれらのモノマーおよび/またはオリゴマー(A)にエネルギー線を照射することにより生成したポリマーを膨潤または溶解できるものであればいかなるものでもよい。例えば、オリゴマー(A)として分子末端にアクリル基を有するポリウレタン樹脂を用いる場合、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、n-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を好適に用いることができる。

【0023】オリゴマー(B)およびポリマー(C)の、モノマーおよび/またはオリゴマーに対する比率については、モノマーおよび/またはオリゴマー1重量部に対して0.1~4.0重量部の範囲が望ましい。0.1以下では、膜の空隙率が低くなり十分な透過量が得られず、4.0以上では膜の強度が不十分となる。

【0024】モノマーおよび/またはオリゴマー(A)の選択については、重合性溶液の粘度、オリゴマー(B)、ポリマー(C)や溶剤の種類と組み合わせ、生成する多孔質高分子膜の強度、柔軟性、耐熱性、耐膨潤性、細孔径、親水性の程度等により決定される。例えば、耐熱性に優れた多孔質高分子膜を得る為には、多官能のモノマーおよび/またはオリゴマーのみの系または多官能のモノマーおよび/またはオリゴマーを多く含有する系を選択する。逆に、耐熱性を必要としない場合には、単官能のモノマーおよび/またはオリゴマーのみの系または単官能のモノマーおよび/またはオリゴマーを多く含有する系を選択しても良い。膜の空隙率を大きくするためにオリゴマー(B)またはポリマー(C)の含有量を増す場合には、膜強度を保つために高分子量のオリゴマー(A)を選択することが望ましい。また、用途目的に応じて、親水性または撥水性の膜を得るため、水酸基やカルボキシル基やスルホン酸基、アンモニウム塩、またはフッ素やシリル基を含有するモノマーやオリゴマーを選択し得るし、またこれらモノマーやオリゴマーを混合することができる。

【0025】重合性溶液、即ちモノマーおよび/またはオリゴマー(A)とオリゴマー(B)との混合液、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)とポリマー(C)の混合溶液、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)、溶剤、およびポリマー(C)の混合溶液に必要に応じ、重合開始剤、増感剤、増粘剤、ポリマーなどを添加することも可能である。重合性溶液の粘度は特に制約を設ける必要はなく、任意に調節し得るが25℃において100cps以上1000000cps以下である

ことが好ましい。重合性溶液の粘度は、細孔の形状に影響し、一般的にいて、重合性溶液が低粘度であると、細孔の形状が、互いに接着した粒状ポリマーの間隙として与えられることが多く、逆に高粘度であると網状に析出したポリマーの間隙として与えられることが多い。また、高粘度であるほど孔径が小さくなり、低粘度であるほど孔径が大きくなる傾向が有る。孔径はまた、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)とオリゴマー(B)またはポリマー(C)との混合比の影響も大きく、モノマーおよび/またはオリゴマー(A)の比率が、ある程度以上高くなると孔径が小さくなる傾向がある。勿論これらの挙動はモノマーおよび/またはオリゴマー(A)やオリゴマー(B)およびポリマー(C)の種類により変わり得るものであり、これらの材質の組み合わせや膜の目的性能により適宜決定することができる。

【0026】本発明に用いられるエネルギー線としては、電子線、 γ 線、X線、紫外線、可視光線等を用いることができる。なかでも装置および取扱いの簡便さから紫外線を用いることが望ましい。照射する紫外線の強度は、10~500mW/cm²が望ましく、照射時間は、一般に0.1~100秒程度である。また、フラッシュ光の使用も可能である。エネルギー線として紫外線や可視光線を用いる場合には、重合速度を速める目的で、重合性溶液に光重合開始剤を含有させることも可能である。また、紫外線の照射を不活性ガス雰囲気下で行うことによって、さらに重合速度を速めることが可能である。

【0027】電子線もまた本発明に用いることのできる好ましいエネルギー線である。電子線を用いると、溶剤、非溶剤、その他の添加剤などの紫外線吸収の影響を受けないため、これらの選択の幅が広がると共に、製膜速度も向上する。

【0028】本発明の重合性溶液に混合可能な紫外線重合開始剤としては、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンジルケタール類等を挙げることができる。

【0029】本発明において重合性溶液にエネルギー線を照射する方法としては、支持体上に、ディップ法、ロールコーティング法、ドクターブレード法、スピンコーティング法、スプレー法等により塗布することにより薄膜状に形成した状態で照射する方法、ノズルより中空糸

状または、カーテン状に押しだし空中を落下する状態で照射する方法を用いることができる。支持体としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、布、不織布、紙、精密濾過膜、多孔質中空糸等を用いることができる。支持体としてベルト状のものもしくは多孔質中空糸を用いる場合には、連続して薄膜を形成することができる。膜は最終的には支持体から剥離しても良いし、支持体が多孔質である場合には一体化されたままで用供することもできる。

【0030】得られた多孔質高分子膜は、洗浄により細孔内に充填されたオリゴマー(B)、ポリマー(C)、未反応のモノマーおよび/またはオリゴマー(A)、紫外線重合開始剤、その他の添加剤などを除去する。また、得られた多孔質高分子膜は、必要に応じ熱処理を行い、細孔径の調節や、耐熱性や寸法安定性の増加を計ることも可能である。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲がこれにより限定されるものではない。

【0032】[実施例1]

(重合性溶液の調製) 分子量800で1分子内に平均して3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー60部、トリプロピレングリコールジアクリレート40部、イルガキュア-184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、紫外線重合開始剤、チバガイギー社製)2部、ポリエチレングリコールモノラウレート160部を混合し、23℃における粘度500cPの重合性溶液1を得た。

(多孔質高分子膜の作製) フィルムアプリケーターによりガラス板上に重合性溶液1を、厚みが200μmと成るように塗布した。メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。照射前には透明であった塗膜が照射後には、乳白色に変化していることが観察された。得られた乳白色の膜をガラス板より剥離し、30分間水洗することによりポリエチレングリコールモノラウレートを洗い出した。洗浄後の膜を減圧下充分に乾燥させることにより多孔質高分子膜を得た。電子顕微鏡によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。細孔径および細孔形状は多孔質高分子膜の表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ同じであった。1cm角に切断した多孔質高分子膜を水銀ポシメーター(カルロエルバ社製)にて測定したところ、孔径分布のピークは0.8μm、体積空隙率は51.5%であった。

【0033】(濾過性能の評価) ザルトリウス社製限外濾過装置SM-165-26を用いて、全濾過法で、25℃の水を透過させたところ、フラックスは14000 l/m²・hr(圧力3Kg/cm²)であった。圧力3

Kg/cm²での濾過試験を室温にて24時間継続したところ、フラックスの低下率は2%と殆ど低下しなかった。また、この多孔質高分子膜を80℃水中にて1時間熱処理した後の、70℃の水のフラックスは19000 l/m²・hrであり、圧力3Kg/cm²、70℃での濾過試験を24時間継続したときのフラックスの低下率は3%であった。一方、この多孔質高分子膜をアクリル系ポリマーの溶剤であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどに浸漬したところ、膨潤し透明になったが溶解することはなかった。

【0034】[実施例2]

(中空糸膜の作成) 直径6mm、スリット幅0.4mm、芯剤注入孔径2mmの円環ノズルを使用し、芯剤として水を注入しつつ、重合性溶液1を80ml/分(吐出線速度19cm/秒)で空气中に押し出し、ノズル下30~60cmの範囲を、6KWメタルハライドランプにより波長360nmの紫外線を集光ミラーを用いて照射した。硬化した中空糸は、ノズル下150cmの位置にある台上に落下させた。得られた湿潤中空糸は外径0.8mm、内径0.4mmであり、乳白色を呈していた。中空糸の生成速度は350cm/秒であり、ドラフト比は18と計算される。この中空糸を水及びエタノールにて洗浄し、減圧下に充分乾燥させて、表面に光沢を有しない白色の中空糸膜を得た。

【0035】(中空糸膜の特性) この中空糸膜は、外径0.75mm、内径0.4mmであり、電子顕微鏡によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。細孔径および細孔形状は中空糸膜の内表面、外表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ同じであった。長さ1cmに切断した中空糸膜0.3gを水銀ポシメーター(カルロエルバ社製)にて測定したところ、孔径分布のピークは0.8μm、体積空隙率は50.4%であった。

【0036】[実施例3]

(多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成) パーコーターにて、ガラス板上に設置した日本バイリーン(株)製ポリエステル不織布MF-180上に、重合性溶液1を塗布し、メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。得られた乳白色の膜を水及びエタノールにて充分洗浄することにより不織布に裏打ちされた多孔質膜を得た。塗布された重合性溶液の不織布への浸透量は適切であり、不織布裏側への重合性溶液のしみだしは、僅かであった。得られた多孔質膜は、不織布と充分に一体化化されており両者を剥離することは不可能であった。

【0037】得られた高分子膜の重合性溶液が塗布された側の表面の電子顕微鏡観察によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。1cm角に切断した多孔質高分子膜を水銀ポ

ロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは $0.8\mu\text{m}$ 、体積空隙率は 1.8% であった。

【0038】〔実施例4〕

（重合性溶液の調製）重量平均分子量1000で1分子内に平均して2個のアクリル基を有するエポキシアクリレートオリゴマー80部、フェノキシエチルアクリレート20部、イルガキュアー184を4部、ポオエチレングリコールソルビタンモノラウレート200部を混合し、 23°C における粘度 2000cps の重合性溶液2を得た。

【0039】（中空糸膜の作製）直径 2mm 、スリット幅 0.2mm 、芯剤注入孔径 0.8mm の円環ノズルを使用し、芯剤として窒素ガスを注入しつつ、重合性溶液2を $68\text{ml}/\text{分}$ （吐出線速度 $100\text{cm}/\text{秒}$ ）で窒素雰囲気中に押し出し、ノズル下 $10\sim 80\text{cm}$ の範囲を、 6KW メタルハライドランプにより波長 360nm の紫外線を集光ミラーを用いて照射した。硬化した中空糸は、ノズル下 250cm の位置にある台上に落下させた。得られた湿潤中空糸は外径 1.4mm 、内径 1.0mm であった。この時、中空糸の生成速度は $144\text{cm}/\text{秒}$ であり、このことからドラフト比は 1.44 と計算される。この中空糸を水及びエタノールにて洗浄し、減圧下に十分乾燥させて、表面に光沢を有しない白色の中空糸膜を得た。

【0040】この中空糸膜は外径 1.3mm 、内径 1.0mm であり、電子顕微鏡観察によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。細孔径および細孔形状は中空糸膜の内表面、外表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ同じであった。実施例1と同様にして測定した孔径分布のピークは $0.6\mu\text{m}$ 、体積空隙率は 49.4% であった。

【0041】〔実施例5〕

（多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成）バーコーターにてガラス板上に設置した東洋汙紙（株）製定性汙紙No. 2上に、重合製溶液2を塗布し、メタルハライドランプにより 360nm の強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を10秒間照射した。得られた乳白色の膜を水及びエタノールにて充分洗浄することにより汙紙に裏打ちされた多孔質膜を得た。塗布された重合性溶液の汙紙への浸透量は適切であり、汙紙裏側への重合性溶液のしみだしは、僅かであった。得られた多孔質膜は、汙紙と充分に一体化されており両者を剥離することは不可能であった。

【0042】得られた高分子膜の重合性溶液が塗布された側の表面の電子顕微鏡観察によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。 1cm 角に切断した多孔質高分子膜を水銀ボロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、

孔径分布のピークは $0.6\mu\text{m}$ 、体積空隙率は 2.5% であった。

【0043】〔実施例6〕

（重合性溶液の調製）重量平均分子量3000で1分子内に平均して3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー80部、ネオペンチルグリコールジアクリレート20部、イルガキュアー651（ベンジルジメチルケタール、紫外線重合開始剤、チバガイギー社製）を4部、クラボールP-510〔クラレ（株）製ポリエステルオリゴマー〕160部、アセトン20部を混合し、 23°C における粘度 2000cps の重合性溶液3を得た。

【0044】（多孔質高分子膜の作製）フィルムアプリケーションによりガラス板上に重合性溶液3を、厚みが $200\mu\text{m}$ と成るように塗布した。そのガラス板を、窒素気流下に2分間放置することによってアセトンの一部を揮発させた後、メタルハライドランプにより 360nm の強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を10秒間照射した。照射前には透明であった塗膜が照射後には、乳白色に変化していることが観察された。得られた乳白色の膜をガラス板より剥離し、アセトンで洗浄することによりクラボールP-510を洗い出した。洗浄後の膜を減圧下充分に乾燥させることにより多孔質高分子膜を得た。電子顕微鏡によれば、互いに接着したポリマー粒子と、その間隙として与えられる細孔とが観察された。細孔径は多孔質高分子膜の表面では $0.02\mu\text{m}$ 程度、ガラス板側では $1\mu\text{m}$ 程度であった。 1cm 角に切断した多孔質高分子膜を水銀ボロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは $0.8\mu\text{m}$ 、体積空隙率は 45.2% であった。

【0045】（汙過性能の評価）ザルトリウス社製限外汙過装置SM-165-26を用いて、分子量5万のポリエチレングリコールの 0.3% 水溶液の汙過実験を行った。汙過温度が 25°C 、汙過圧力が $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ におけるポリエチレングリコール水溶液のFLUXは $1201/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、ポリエチレングリコールの阻止率は、 80% であった。

【0046】〔実施例7〕

（重合性溶液の調製）分子量800で1分子内に平均して3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー60部、トリプロピレングリコールジアクリレート40部、イルガキュアー184を2部、重量平均分子量10000のポリビニルピロリドン100部、 n -メチルピロリドン150部を混合し、 23°C における粘度 3000cps の重合性溶液4を得た。

【0047】（多孔質高分子膜の作製）フィルムアプリケーションによりガラス板上に重合性溶液4を、厚みが $200\mu\text{m}$ と成るように塗布した。メタルハライドランプにより 360nm の強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を10秒間照射した。照射前には透明であった塗膜が照

射後には、乳白色に変化していることが観察された。得られた乳白色の膜をガラス板より剥離し、30分間水洗することによりポリビニルピロリドンおよびn-メチルピロリドンを洗い出した。洗浄後の膜を減圧下充分に乾燥させることにより多孔質高分子膜を得た。電子顕微鏡によれば、3次元の網状に析出したポリマーの間隙として与えられる細孔が観察された。細孔径および細孔形状は多孔質高分子膜の表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ同じであった。1cm角に切断した多孔質高分子膜を水銀ポロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは0.4μm、体積空隙率は49.5%であった。

【0048】（汎過性能の評価）ザルトリウス社製汎過装置SM-165-26を用いて、全汎過法で、25℃の水を透過させたところ、フラックスは6000 l/m²・hr（圧力3Kg/cm²）であった。圧力3Kg/cm²での汎過試験を室温にて24時間継続したところ、フラックスの低下率は2%と殆ど低下しなかった。また、この多孔質高分子膜を80℃水中にて1時間熱処理した後の、70℃の水のフラックスは12000 l/m²・hrであり、圧力3Kg/cm²、70℃での汎過試験を24時間継続したときのフラックスの低下率は3%であった。一方、この多孔質高分子膜をアクリル系ポリマーの溶剤であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどに浸漬したところ、膨潤し透明になったが溶解することはない。

【0049】〔実施例8〕

（中空糸膜の作製）重合性溶液4を用いたこと、芯剤として窒素ガスを用いた以外は実施例2と同様にして中空糸を紡糸した。得られた湿潤中空糸は外径0.8mm、内径0.4mmであり、乳白色を呈していた。中空糸の生成速度は350cm/秒であり、ドラフト比は1.8と計算される。この中空糸を水及びエタノールにて洗浄し、減圧下に十分乾燥させて、表面に光沢を有しない白色の中空糸膜を得た。

【0050】（中空糸膜の特性）この中空糸膜は、外径0.74mm、内径0.4mmであり、電子顕微鏡によれば、3次元の網状に析出したポリマーの間隙として与えられる細孔が観察された。細孔径および細孔形状は中空糸膜の内表面、外表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ同じであった。長さ1cmに切断した中空糸膜0.3gを水銀ポロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは0.6μm、体積空隙率は49.4%であった。

【0051】〔実施例9〕

（重合性溶液の調整）重量平均分子量1000で1分子内に平均して2個のアクリル基を有するエポキシアクリレートオリグマー80部、フェノキシエチルアクリレート20部、イルガキュア184を2部、酢酸セルロース

50部、ジメチルアセトアミド150部を混合し、23℃における粘度4000cpsの重合性溶液5を得た。

【0052】（多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成）バーコーターにて東洋汙紙（株）製定性汙紙No. 2上に、重合製溶液5を塗布し、メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。得られた乳白色の膜をアセトン及びエタノールにて充分洗浄することにより汙紙に裏打ちされた多孔質膜を得た。塗布された重合性溶液の汙紙への浸透量は適切であり、汙紙裏側への重合性溶液のしみだしは、僅かであった。得られた多孔質膜は、汙紙と充分に一体化されており両者を剥離することは不可能であった。

【0053】得られた高分子膜の重合性溶液が塗布された側の表面の電子顕微鏡観察によれば、3次元の網状に析出したポリマーの間隙として与えられる細孔が観察された。1cm角に切断した多孔質高分子膜を水銀ポロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは0.15μm、体積空隙率は32.0%であった。

【0054】〔実施例10〕

（重合性溶液の調整）2, 2'-ビス（4-アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル）プロパン50部、ネオペンチルグリコールジアクリレート20部、n-ビニルピロリドン30部、イルガキュア184を2部、ポリアクリルアミド100部を混合し、23℃における粘度4000cpsの重合性溶液6を得た。

【0055】（多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成）バーコーターにて東洋汙紙（株）製定性汙紙No. 2上に、重合製溶液6を塗布し、メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。得られた乳白色の膜をアセトン及びエタノールにて充分洗浄することにより汙紙に裏打ちされた多孔質膜を得た。塗布された重合性溶液の汙紙への浸透量は適切であり、汙紙裏側への重合性溶液のしみだしは、僅かであった。得られた多孔質膜は、汙紙と充分に一体化されており両者を剥離することは不可能であった。

【0056】得られた高分子膜の重合性溶液が塗布された側の表面の電子顕微鏡観察によれば、3次元の網状に析出したポリマーの間隙として与えられる細孔が観察された。1cm角に切断した多孔質高分子膜を水銀ポロシメーター（カルロエルバ社製）にて測定したところ、孔径分布のピークは0.10μm、体積空隙率は36.5%であった。

【0057】〔比較例1〕本比較例では、湿式法により作製された多孔質膜は、耐クリープ性や耐熱性に劣ることを示す。

【0058】（中空糸膜の作製）ポリスルホン（アモコ製、P-1800NT）30部をn-メチルピロリドン

70部に溶解させたドープを、直径2mm、スリット幅0.2mm、芯剤注入孔径0.8mmの円環ノズルを使用し、芯剤として水を注入しつつ、0.75ml/分（吐出線速度1.1cm/秒）で水中に押し出し、ローラーにて1.25cm/秒（ドラフト比1.15）で引き取りつつ水中に約10分間滞留させた後、取り出し、水洗、乾燥して、外径1.8mm、内径1.45mmの中空糸膜を得た。

【0059】（中空糸膜の特性）この中空糸膜を電子顕微鏡観察したところ、網目状のポリマーと、断面が円に近い細孔とが観察された。細孔の形状および直径は中空糸膜の内表面、外表面、および膜断面におけるどの位置においてもほぼ等しかった。実施例1と同様にして測定した孔径分布のピークは2.5 μ m、体積空隙率は49.1%であった。

【0060】実施例1と同様にして測定したフラックスは1000001/時・m²であり、この透過試験を24時間継続した時のフラックスの低下率は33%であった。また、この中空糸膜を80℃水中にて1時間熱処理した膜の、70℃の水のフラックスは700001/分・m²であり、さらに70℃での透過試験を24時間継続したときのフラックスの低下率は5%であった。

【0061】実施例1と同じ方法による中空糸膜の耐圧強度は10.1Kg/cm²であった。この膜を、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン、アセトンなどに浸漬したところ、完全に溶解した。

【0062】[比較例2]本比較例では、特公昭56-34329号公報、特公昭63-65220号公報に推奨されているような非溶剤を用いれば、中空糸膜の製造が困難であることを示す。

【0063】（重合性溶液の調整）分子量800で1分子内に平均して3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー60部、トリプロピレングリコールジアクリレート40部、イルガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、紫外線重合開始剤、チバガイギー社製）2部、カブリン酸メチル160部を混合し、23℃における粘度20cpsの重合性溶液6を得た。

【0064】（中空糸膜の作成）重合性溶液6を用いたこと以外は実施例2と同様にして中空糸を紡糸しようとしたが、糸径分布が甚だしく数珠状となった。

【0065】[比較例3]本比較例では、特公昭56-34329号公報、特公昭63-65220号公報に推奨されているような非溶剤を用いれば、多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成が困難であることを示す。

【0066】（重合性溶液の調整）分子量1000で1分子内に平均して2個のアクリル基を有するエポキシアクリレートオリゴマー60部、トリプロピレングリコー

ルジアクリレート40部、イルガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、紫外線重合開始剤、チバガイギー社製）2部、ブタノール160部を混合し、23℃における粘度19cpsの重合性溶液7を得た。

【0067】（多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜の作成）バーコーターにてガラス板上に設置した日本バイリーン（株）製ポリエステル不織布MF-180上に、重合製溶液7を塗布したところほぼ全量がガラス板上に流れてしまい不織布に裏打ちされた多孔質膜の作成が不可能であった。

【0068】[比較例4]本比較例では、オリゴマー（B）もしくはポリマー（C）を重合性溶液に加えなければ多孔質高分子膜が得られないことを示す。

【0069】（重合性溶液の調整）分子量800で1分子内に平均して3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー60部、トリプロピレングリコールジアクリレート40部、イルガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、紫外線重合開始剤、チバガイギー社製）2部を混合し、23℃における粘度1200cpsの重合製溶液8を得た。

【0070】（高分子膜の作成）フィルムアプリケーションによりガラス板上に重合性溶液8を、厚みが200 μ mとなるように塗布した。メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。得られた無色透明の膜をガラス板より剥離することにより高分子膜を得た。電子顕微鏡によれば、高分子膜の表面及び膜断面には細孔が観察されなかった。

【0071】[比較例5]本比較例では、ポリマー（C）を重合性溶液にエネルギー線を照射した後に除去しなければ多孔質高分子膜が得られないことを示す。

【0072】（高分子膜の作成）フィルムアプリケーションによりガラス板上に実施例7の重合性溶液4を、厚みが200 μ mとなるように塗布した。メタルハライドランプにより360nmの強度が100mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。得られた半透明の膜をガラス板より剥離することにより高分子膜を得た。電子顕微鏡によれば、高分子膜の表面及び膜断面には細孔が観察されなかった。

【0073】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる多孔質高分子膜は、架橋構造を有する為、強度、耐クリープ性、耐熱性、耐薬品性に優れるという特徴を有する。また、100cps以上の高粘度の重合性溶液が得られるため、中空糸状の多孔質膜、不織布、布、紙、精密透過膜等の多孔性支持体に裏打ちされた多孔質膜を容易に製造できるという特徴を有する。